

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :
Haruo SAWA :
Serial No.: N/A :
Filed: Herewith :
For: SOLID ELECTROLYTE AND :
ELECTROCHEMICAL SYSTEM :
USING THE SOLID ELECTROLYTE :

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Honorable Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

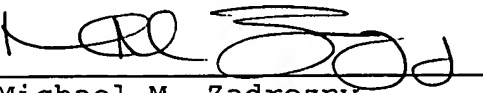
Dear Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Applicant's Japanese Application No. JP2003-086422, filed March 26, 2003, the right of priority of which has been and is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

It is respectfully requested that receipt of this priority document be acknowledged.

Respectfully submitted,

Date: JAN. 29, 2004


Michael M. Zadrozny
Attorney for Applicant
Reg. No. 30,985

SHLESINGER, ARKWRIGHT & GARVEY LLP
3000 South Eads Street
Arlington, Virginia 22202
(703) 684-5600
mr

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application
as filed with this Office.

Date of Application: March 26, 2003

Application Number: JP2003-086422
[ST.10/C]

Applicant(s): Nippon Kodoshi Corporation

Commissioner,
Japan Patent Office

November 25, 2003

Yasuo IMAI

Certif. No. 2003-3096830

JP-2003-086422

【NAME OF DOCUMENT】	APPLICATION FOR PATENT
【REFERENCE NUMBER】	P3609
【FILING DATE】	March 26, 2003
【ATTENTION】	The Director of the Patent Office
【INVENTOR】	
【Address】	c/o Nippon Kodoshi Corporation, 648 Hirookakami, Haruno-cho, Agawa-gun, Kochi-ken, JAPAN
【Name】	Haruo SAWA
【APPLICANT FOR PATENT】	
【Identification Number】	390032230
【Name】	Nippon Kodoshi Corporation
【ATTORNEY】	
【Identification number】	100085648
【Patent attorney】	
【Name】	Mikito TANAKA
【Phone】	088-882-8188
【INDICATION OF CHARGE】	
【Deposit ledger number】	004765
【Amount of the payment】	¥21,000
【LIST OF DOCUMENTS】	
【Document】	Specification 1
【Document】	Drawing 1
【Document】	Abstract 1
【Number of general power of attorney】	9710994
【Necessity of Proof】	Necessary

Certif. No. 2003-3096830

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

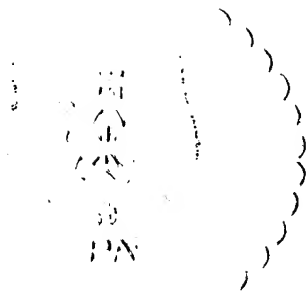
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-086422
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-086422]

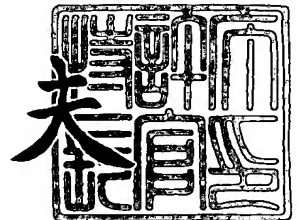
出願人 ニッポン高度紙工業株式会社
Applicant(s):



2003年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P3609

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 高知県吾川郡春野町弘岡上 6 4 8 番地 ニッポン高度紙工業株式会社内

【氏名】 澤 春夫

【特許出願人】

【識別番号】 390032230

【氏名又は名称】 ニッポン高度紙工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085648

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 幹人

【電話番号】 088-882-8188

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004765

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710994

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質において、

ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理を施して得たことを特徴とする固体電解質。

【請求項 2】 ヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理が、アセタール化反応、エーテル化反応、エステル化反応の何れかである請求項 1 に記載の固体電解質。

【請求項 3】 珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質において、

上記複合化合物を含む固体電解質を、アルデヒドと反応させる処理を施して得たことを特徴とする固体電解質。

【請求項 4】 固体電解質とアルデヒドとの反応が、複合化合物中のポリビニルアルコール部のアセタール化反応を含む請求項 3 に記載の固体電解質。

【請求項 5】 アルデヒドと酸が共存する状態で固体電解質とアルデヒドと反応させる処理を施す請求項 3 又は 4 に記載の固体電解質。

【請求項 6】 アルデヒドは、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドから選択された少なくとも一種類のアルデヒドである請求項 3, 4 又は 5 に記載の固体電解質。

【請求項 7】 固体電解質に含まれる複合化合物が、リン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類を含む請求項 1, 2, 3, 4, 5 又は 6 に記載の固体電解質。

【請求項 8】 固体電解質に含まれる複合化合物が、ポリビニルアルコール

の共存する水溶液中で、珪酸、タングステン酸、モリブデン酸、錫酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩を酸により中和するか、塩化ジルコニウムあるいはオキシ塩化ジルコニウムをアルカリにより中和し、溶媒としての水を除去することにより作成される請求項 1, 2, 3, 4, 5 又は 6 に記載の固体電解質。

【請求項 9】 中和前の原料液がリン酸、ホウ酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩又はアルミニウム塩、チタン塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、ホウ酸から選択された少なくとも一種類を含み、固体電解質に含まれる複合化合物が、リン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類を含む請求項 8 に記載の固体電解質。

【請求項 10】 複合化合物を含む固体電解質を、100℃以上の温度で加熱する処理を施す請求項 8 又は 9 に記載の固体電解質。

【請求項 11】 複合化合物を含む固体電解質を、酸溶液中に浸漬する処理を施す請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 又は 10 に記載の固体電解質。

【請求項 12】 複合化合物を含む固体電解質を、アルカリ溶液中に浸漬する処理を施す請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 又は 10 に記載の固体電解質。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれかに記載の固体電解質を用いたことを特徴とする固体電解質を使用した電気化学システム。

【請求項 14】 上記電気化学システムが、燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電解装置、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、電解水製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムである請求項 13 に記載の固体電解質を使用した電気化学システム。

【請求項 15】 上記電気化学システムが、直接メタノール型燃料電池である請求項 13 に記載の固体電解質を使用した電気化学システム。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

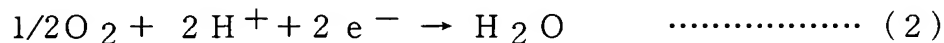
【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池等に適用可能なプロトン（水素イオン）高伝導性固体電解質あるいは水酸化物イオン高伝導性固体電解質と、該高イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来からプロトン伝導性固体電解質を用いた電気化学システムとして、燃料電池、除湿機あるいは電気分解型水素生成装置などの電解装置が実用化されており、特に常温作動型プロトン伝導性固体電解質膜の用途は多岐に亘っている。例えば固体高分子型燃料電池は、下記の（１）式に示したように負極に供給される水素の電気化学的酸化反応、（２）式に示したように正極に供給される酸素の電気化学的還元反応及びその間の電解質中のプロトン移動からなる反応によって電流が流れ、電気エネルギーが取り出される。



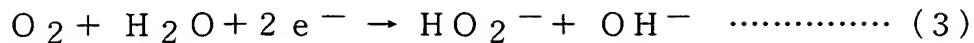
【 0 0 0 3 】

負極に供給される燃料がメタノールである直接メタノール型燃料電池や、水素、メタノール以外のものを燃料として用いる燃料電池もあるが、この場合でも燃料が負極で電気化学的に酸化されてプロトンを放出する反応は同様に行われており、プロトン伝導性固体電解質を利用して作動させることができる。

【 0 0 0 4 】

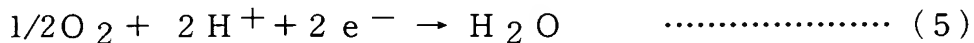
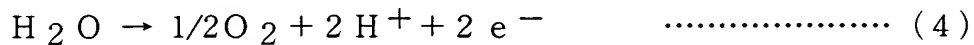
電解装置としては例えば電気分解型水素生成装置が実用化されている。この電気分解型水素生成装置は、燃料電池における前記（１）式と（２）式の反応とは逆の反応で水素を生成するものであって、水と電力だけでオンサイトに純度の高い水素が得られるので、水素ボンベが不要になるという利点がある。又、固体電解質の利用によって電解質を含まない真水を導入するだけで容易に電気分解を行うことができる。製紙業の分野においても同様なシステムによって漂白用の過酸化水素を下記の（３）式を用いた電解法によりオンサイトに製造する試みがなさ

れている（非特許文献1参照）。



【0005】

除湿機は燃料電池や水素生成装置と同様にプロトン伝導性固体電解質を正負両極で挟む構造であり、正負両極間に電圧を印加すると、正極では下記の（４）式の反応によって水が酸素とプロトンに分解され、固体電解質を通して負極に移動したプロトンが（５）式の反応によって再び空気中の酸素と結合して水に戻り、これらの反応の結果として正極側から負極側に水が移動したことによって正極側で除湿される。



【0006】

電気分解型水素生成装置と同様な動作原理によって水を分解して除湿することも可能であり、水分蒸発冷風機と組み合わせた空調機も提案されている（非特許文献2参照）。

【0007】

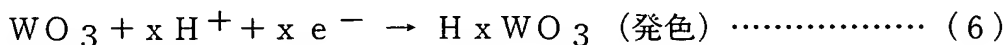
上記により実用化されているシステムは何れも固体電解質としてナフィオン膜（Nafion）に代表されるパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜が用いられている。また、各種センサ、エレクトロクロミックデバイスなども本質的には上記と同様な動作原理に基づくシステムであり、正極、負極の異なる２種の酸化還元対間の電解質中をプロトンが移動することによって作動するので、プロトン伝導性固体電解質を用いることができる。現在ではこれらプロトン伝導性固体電解質を用いたシステムの実証研究も行われている。

【0008】

水素センサは、例えば上記（４）式、（５）式の反応において水素が導入された場合の水素濃度による電極電位の変化を利用することができる。更に電極電位の変化あるいはイオン伝導度の変化を利用して湿度センサに応用することも可能である。

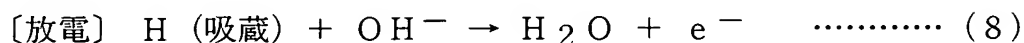
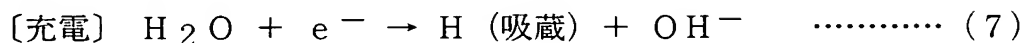
【0009】

エレクトロクロミックデバイスは、例えば負極に WO_3 等を用いて電場をかけると下記の(6)式の反応によって発色することを利用しており、表示デバイスや遮光ガラスへの用途が考えられている。このシステムも負極に対するプロトンの授受によって動作し、プロトン伝導性固体電解質が利用できる。



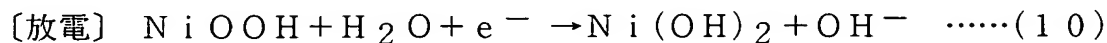
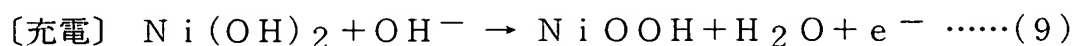
【0010】

その他にも原理的にプロトン伝導性固体電解質を利用して作動する電気化学システムとして、一次電池、二次電池、光スイッチ、電解水製造装置等が挙げられる。二次電池の例としてのニッケル水素電池は、負極に水素吸蔵合金、正極に水酸化ニッケル、電解液としてアルカリ電解液を用いており、下記の(7)式、(8)式に示したように充放電時に負極ではプロトンの電気化学的酸化還元と水素吸蔵合金への水素の吸蔵が起こる。



【0011】

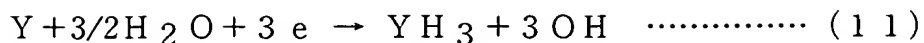
正極では下記の(9)式、(10)式に示したように水酸化ニッケルの電気化学的酸化還元反応が起きる。



この電池の充放電反応は電解質中をプロトンもしくは水酸化物イオンが移動することによって成立し、原理的にはプロトン伝導性固体電解質を利用することができるが、従来は固体電解質ではないアルカリ電解液が用いられている。

【0012】

光スイッチとしては例えばイットリウムを負極に使用したものが提案されている(非特許文献3を参照)。これは電場をかけることによってイットリウムが下記の(11)式のように水素化されて光を透過するので、光の透過と不透過を電場により切り替えることができる。このシステムも原理的にはプロトン伝導性固体電解質を利用することができるが、従来は通常アルカリ電解液が用いられている。

**【 0 0 1 3 】**

電解水は電解反応を行った水であり、還元側、酸化側で効能が異なるが、健康に良い作用、殺菌作用、洗浄作用、農作物の生育を促進する作用があり、飲料水、食品用水、洗浄水、農業用水などの様々な用途がある。電解反応は水が電解質を含むことで促進されるが、水に電解質を溶解させると、使用の際その電解質を除去する必要がある場合がある。固体電解質を用いた場合には電解質除去の手間が必要なくなる。

【 0 0 1 4 】

従来から以上の電気化学システムに使用されている常温作動型プロトン伝導性固体電解質は、多くの場合ナフィオン膜 (Nafion) に代表されるパーフルオロスルホン酸系高分子のイオン交換膜である。しかしながらパーフルオロスルホン酸系の電解質は、主として製造工程の複雑さに起因して高価格であるという問題がある。これらの電解質の量産効果によってある程度の低価格化が期待されるものの限界があり、安価な代替材の出現が希求されているのが現状である。また、直接メタノール型燃料電池の用途においては、パーフルオロスルホン酸系電解質は燃料のメタノールを多量に透過してしまい、エネルギー変換効率を悪くするという問題もある。

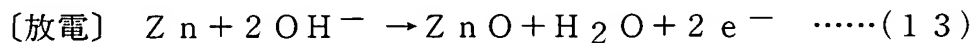
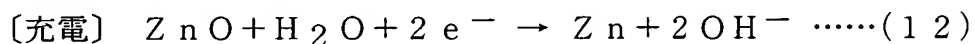
【 0 0 1 5 】

ところでパーフルオロスルホン酸系の電解質に代わる安価な高イオン伝導性の電解質材料としてポリビニルアルコールと各種無機化合物との複合化合物が提案されている。これは例えばポリビニルアルコールと珪酸化合物 (特許文献 1 を参照)、ポリビニルアルコールとタンゲステン酸化合物 (特許文献 2 を参照)、ポリビニルアルコールとモリブデン酸化合物 (特許文献 2 を参照)、ポリビニルアルコールと錫酸化合物 (特許文献 3 を参照)、ポリビニルアルコールとジルコン酸化合物 (特許文献 4, 5 を参照) のミクロレベルでの複合化合物を基本としており、他成分としてリン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類が添加されているものである。これらは水溶液中にポリビニルアルコールの共存下で無機化合物の原料塩を中和す

るという簡単な工程で製造可能である。ポリビニルアルコールの側は無機化合物との複合化によって耐水性、強度とともにプロトン伝導性が付与され、無機化合物の側はポリビニルアルコールとの複合化によって柔軟性が付与されるため、結果として高性能な固体電解質が製造される。

【 0 0 1 6 】

また、パーフルオロスルホン酸系など従来の固体電解質と異なり、上記複合化合物にはアルカリ型においても高いイオン導電性を示すものがあり、従来適用が困難であった一次電池、二次電池、光スイッチ等にも使用することができる。更にアルカリ型固体電解質膜が開発されることによって実用化が容易となる二次電池、即ち二価以上の多価金属を負極に用いた高エネルギー密度電池もある。例えば負極に酸化亜鉛、正極にニッケル水素電池と同じ水酸化物ニッケルを用いたニッケル亜鉛電池を例に挙げる事ができる。ニッケル亜鉛電池は下記の(12)式、(13)式に示すように負極では充電時に酸化亜鉛が還元されて金属亜鉛となり、放電時には逆に亜鉛が電気化学的に酸化されて酸化亜鉛に戻る。



【 0 0 1 7 】

ニッケル亜鉛電池は亜鉛が二価であるため高い貯蔵エネルギーを持つが、酸化亜鉛の溶出やそれに伴う針状金属亜鉛、即ちデンドライトの生成と短絡の問題、あるいは自己放電の問題により実用化が難しいという課題がある。しかし固体電解質を用いることでこれらの課題を解決することができる。また、正極として空気極を用いた空気亜鉛電池も酸素の亜鉛極への拡散が抑制され、容易に充電可能な電池が得られる。更に二価以上の金属は亜鉛以外にも銅、コバルト、鉄、マンガ、ン、クロム、バナジウム、錫、モリブデン、ニオブ、タングステン、珪素、ホウ素、アルミニウム等多数存在するので、固体電解質の適用によってこれらの多価金属を用いた二次電池の実用化が可能となる。

【 0 0 1 8 】

電池以外の用途においてもアルカリ型であることによって電極その他の周辺材料として使用できる素材が必ずしも貴金属など耐酸性のものに限定されず、シス

テム全体として低コスト化できるというメリットがある。

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 3 - 0 0 7 1 3 3 号

【特許文献 2】

特願 2 0 0 1 - 3 3 5 3 1 4 号

【特許文献 3】

特願 2 0 0 2 - 4 1 5 1 号

【特許文献 4】

特願 2 0 0 2 - 3 5 8 3 2 号

【特許文献 5】

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 0 9 3 号

【非特許文献 1】

電気化学, 6 9, N o 3, 1 5 4 - 1 5 9 (2 0 0 1)

【非特許文献 2】

平成 1 2 年電気学会全国大会講演論文集, P 3 3 7 3 (2 0 0 0)

【非特許文献 3】

J. Electrochem. Soc., Vol. 143, N o . 10, 3 3 4 8 - 3 3 5 3 (1 9 9 6)

【 0 0 2 0 】

【発明が解決しようとする課題】

上記ポリビニルアルコールと無機化合物との複合化合物からなる固体電解質は安価、高性能で広い用途に適用できるという多くのメリットを持つにも拘わらず、湿潤状態におかれた場合に吸水による膨張（膨潤）が大きく、膨潤すると強度が低下するという問題がある。特に燃料電池、電解装置などの用途に使用される場合には、固体電解質は湿潤状態におかれるか、あるいは直接水分中に浸漬されるので、膨潤は重要な問題点である。上記以外の用途に使用される場合であっても湿度による寸法変化が大きいことは問題となる。また、特に直接メタノール型燃料電池の用途においては、これら複合化合物からなる固体電解質も、パーフルオロスルホン酸系電解質ほどではないが、燃料のメタノールをかなり多量透過し

てしまい、エネルギー効率を低くしてしまうという問題がある。

【0 0 2 1】

そこで本発明は上記従来から提供されている高イオン伝導性固体電解質が有している問題点を解決して、珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質が湿潤状態におかれても膨潤が小さい上、強度の低下をも防止して燃料電池、電解装置などの湿潤状態で使用される機器にも適用することができ、湿度変化による寸法変化も小さく、またメタノール透過も少ない、安価でかつ高性能な固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムを提供することを目的とするものである。

【0 0 2 2】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質において、ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理を施して得た固体電解質を基本手段とする。

【0 0 2 3】

前記ヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理として、アセタール化反応、エーテル化反応、エステル化反応の何れかを適用する。膨潤抑制のための具体的方法として、複合化合物を含む固体電解質を、アルデヒドと反応させる処理を施す。この時に固体電解質とアルデヒドとの反応は、複合化合物中のポリビニルアルコール部のアセタール化反応を含んでいる。また、アルデヒドと酸が共存する状態で固体電解質とアルデヒドとの反応が行われる。アルデヒドの種類は、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドから選択された少なくとも一種類のアルデヒドが使用される。

【 0 0 2 4 】

固体電解質に含まれる複合化合物は、リン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類を含み、固体電解質に含まれる複合化合物は、ポリビニルアルコールの共存する水溶液中で、珪酸、タンゲステン酸、モリブデン酸、錫酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩を酸により中和するか、塩化ジルコニウムあるいはオキシ塩化ジルコニウムをアルカリにより中和し、溶媒としての水を除去することにより作成される。

【 0 0 2 5 】

固体電解質に含まれる複合化合物は、リン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類を含み、これら化合物の添加は、中和前の原料液がリン酸、ホウ酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩又はアルミニウム塩、チタン塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、ホウ酸から選択された少なくとも一種類を含むことによって行われる。複合化合物を含む固体電解質は、1 0 0℃以上の温度で加熱する処理が施され、酸溶液又はアルカリ溶液中に浸漬する処理が施される。

【 0 0 2 6 】

本発明により得られた固体電解質は、燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電解装置、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、電解水製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用可能である。また、燃料電池のうち直接メタノール型燃料電池にも使用することができる。

【 0 0 2 7 】**【発明の実施の形態】**

以下本発明にかかる高イオン伝導性の固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムの具体的な実施形態を説明する。本発明は珪酸化合物、タンゲステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合

化合物を含む固体電解質において、ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理を施して得た固体電解質を基本手段とし、この固体電解質を使用した電気化学システムを提供することが大きな特徴となっている。

【 0 0 2 8 】

以下に本発明の実施例 1, 2, 3 に基づいて固体電解質の作成方法を説明する。尚、本願発明はこれら実施例の記載内容に限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

〔実施例 1〕

固体電解質膜を作成するため、先ず平均分子量が 3 1 0 0 ~ 3 9 0 0 でケン化度が 8 6 ~ 9 0 % のポリビニルアルコールの 1 0 重量%水溶液 1 0 0 c c に、タングステン酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 7. 5 重量%、リン酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 3 重量%の混合水溶液 3 0 c c 及び珪酸ナトリウム 3 重量%水溶液 1 0 c c を加えて原料水溶液とし、この原料水溶液を攪拌しながら 1. 2 M 濃度の塩酸を 2 0 c c 滴下して中和し、粘稠な前駆体水溶液を作成した。この前駆体水溶液を密閉容器内に入れ、真空ポンプで減圧することにより脱泡処理した。

【 0 0 3 0 】

そしてマイクロメータを用いて台座とのギャップを調節できるブレードが装着されたコーティング装置 (R K Print Coat Instruments Ltd. 製 K コントロールコート 202) の平滑な台座の上にポリエステルフィルムを敷き、その上に脱泡処理した前駆体水溶液を流延した。この時台座は 5 5 °C ~ 6 5 °C になるように制御しながら加熱した。

【 0 0 3 1 】

前駆体水溶液を台座の上に流延してすぐにギャップを 0. 6 mm に調節したブレードを一定速度で前駆体水溶液上を掃引して一定の厚みにならした。そのまま 5 5 °C ~ 6 5 °C で加熱しながら放置することによって水分を飛ばし、流動性がほぼ消失した段階で再びその上から重ねて前駆体水溶液を流延し、すぐに再びブレードを一定速度で前駆体水溶液上を掃引し、一定の厚みにならした。この操作を

3 回繰り返した後、台座の温度を 1 0 5℃～1 1 0℃まで引き上げ、その状態を保って 1 時間の加熱処理を行った。その後台座の上に生成した膜を剥離し、水洗後乾燥した。

【0 0 3 2】

このようにして作成した固体電解質膜を直径 3 0 mm に切り取り、1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液に室温で 1 時間浸漬した後、試料を乾かさずにアルデヒドと反応させる処理を行った。反応液は 6 種類あり、① 1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液 5 0 m l、② 0 . 6 M 濃度の硫酸水溶液 5 0 m l、③ 8 . 5 重量%のリン酸水溶液の 5 0 m l にそれぞれイソブチルアルデヒドを 1 m l 加えたもの、④ 1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液 5 0 m l にノルマルブチルアルデヒドを 1 m l 加えたもの、⑤ 1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液 5 0 m l にベンズアルデヒドを 1 m l 加えたもの、⑥ 1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液 5 0 m l に何も加えていないものの 6 種である。

【0 0 3 3】

得られた固体電解質膜試料を各反応液内に浸漬し、反応液を攪拌しながら室温で 1 時間経過した後、洗浄、乾燥処理した。

【0 0 3 4】

アルデヒド処理した固体電解質膜は乾燥状態での寸法を測定した後、2 0 0 m l の水中に浸漬し、室温で 1 時間放置してから取り出して再び寸法を測定し、水に浸漬する前後の平均直径の変化率を出して膨潤度を求めた。

【0 0 3 5】

固体電解質膜のイオン伝導度の測定は以下の方法により行った。まず固体電解質の試料膜を直径 2 8 mm の 2 枚の白金円板と、該白金円板の外側に配置した真ちゅうの円板で挟み、更に絶縁されたクリップで挟み込んで固定する。真ちゅうの円板に取り付けたリード線に L C R メータを使って電圧 1 0 m V の交流電圧を周波数 5 M H z から 5 0 H z まで変えながら印加し、電流と位相角の応答を測定した。イオン伝導度は一般的に行われている C o l e - C o l e プロットの半円の直径から求めた。尚、この測定は試料を恒温恒湿槽の中に入れて温度 5 0℃、相対湿度 8 0 % に制御しながら行った。膨潤度及びイオン伝導度の測定結果は表 1 中の試料 N o . 1 ～ 6 として記載した。

【0036】

【表1】

ポリビニルアルコールと無機化合物との複合化合物を主体とした
固体電解質膜の膨潤度とイオン伝導度

No.	複合化合物の主たる 無機成分	アルデヒド処理		膨潤度 (%)	イオン 伝導度 (S/cm)
		アルデヒドの種類	酸触媒		
1	タングステン酸化合物	なし	塩酸	21	8.8×10^{-5}
2	タングステン酸化合物	イソブチルアルデヒド	塩酸	1	2.6×10^{-4}
3	タングステン酸化合物	イソブチルアルデヒド	硫酸	8	8.6×10^{-5}
4	タングステン酸化合物	イソブチルアルデヒド	リン酸	10	6.9×10^{-5}
5	タングステン酸化合物	ノルマルブチルアルデヒド	塩酸	14	5.7×10^{-5}
6	タングステン酸化合物	ベンズアルデヒド	塩酸	0	3.2×10^{-5}
7	ジルコン酸化合物	なし	塩酸	25	8.9×10^{-5}
8	ジルコン酸化合物	イソブチルアルデヒド	塩酸	11	8.8×10^{-5}

【0037】

表1から分かるように、アルデヒドと反応させる処理を施すことによって膨潤度は大幅に抑えられ、特にイソブチルアルデヒドと塩酸触媒との組合せ（表1中のNo. 2）及びベンズアルデヒドと塩酸触媒との組合せ（表1中のNo. 6）により大きな膨潤抑制作用が得られることが判明した。アルデヒドと反応させる処理によってイオン伝導度が大きく低下することではなく、イソブチルアルデヒドと塩酸触媒との組合せ（表1中のNo. 2）は塩酸だけの場合（表1中のNo. 1）よりもむしろ高いイオン伝導度を示した。尚、塩酸だけで処理した試料膜（No. 1）は水に浸漬した後、手で破ってみると比較的簡単に破れたが、アルデヒドと反応させた試料膜は何れも簡単には破れず、アルデヒドとの反応で湿潤状態での強度が大幅に改善されたことが確認された。

【0038】

〔実施例2〕

固体電解質膜を作成するため、先ず平均分子量が3100～3900でケン化度が86～90%のポリビニルアルコールの5重量%水溶液200ccに、オキシ塩化ジルコニウム八水和物（ $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ ）6.5重量%水溶液5

0 c c と、平均分子量が 1 4 0 0 0 0 のポリアクリル酸 1 . 1 g を加えて原料水溶液とし、この原料水溶液を攪拌しながら 1 M 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 4 5 c c と珪酸ナトリウム 1 . 2 重量% 水溶液 7 5 c c の混合液を滴下して中和し、粘稠な前駆体水溶液を作成した。この前駆体水溶液を密閉容器内に入れ、真空ポンプで減圧することにより脱泡処理し、以下実施例 1 と同一の操作により固体電解質膜を作成した。

【 0 0 3 9 】

得られた固体電解質膜試料を 1 . 2 M 濃度の塩酸水溶液 5 0 m l にイソブチルアルデヒドを 1 m l 加えた反応液内に浸漬し、反応液を攪拌しながら室温で 1 時間経過した後、洗浄、乾燥処理した。試料膜は直径 3 0 m m に切り取り、0 . 5 M 濃度の水酸化ナトリウム水溶液に 1 時間浸漬し、乾燥してから試料表面を拭き取った。尚、比較例としてアルデヒドの混合反応液に浸漬していない試料を作成した。また、膨潤度とイオン伝導度は実施例 1 と同様に求めた。

【 0 0 4 0 】

このようにして作成した試料の膨潤度及びイオン伝導度の測定結果を表 1 中の No . 7 , 8 に記載した。この結果から分かるようにアルデヒドと反応させる処理を施すことによってアルカリ型の固体電解質膜においても膨潤度は大幅に抑えられるとともに水浸漬後も十分な強度を持ち、アルデヒド処理によりイオン伝導度も低下していないことが判明した。アルデヒドは主として複合化合物のポリビニルアルコール部に作用するので、本発明の固体電解質膜は原理的に実施例 1 , 2 に示した以外の珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物の中から選択された少なくとも一種の化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を基本としたあらゆる固体電解質に対しても有効である。

【 0 0 4 1 】

〔実施例 3〕

実施例 1 で作成した No . 1 , 2 の試料、及び比較試料としてパーフルオロスルホン酸系電解質膜の N a f i o n 1 1 7 についてメタノール透過性を測定した。すなわち、図 2 に示したように固体電解質の試料膜 1 によって隔てられたガラ

ス容器の室 A (8 0 m l) に純水を、室 B (8 0 m l) にメタノールの 7 % 水溶液を満たし、純水を満たした室 A 側にしみだしてくるメタノール量の経時変化をガスクロマトグラフィーによって測定した。尚、この測定の間、ガラス容器内の液体はマグネットスターラー 2 によって常に攪拌しており、測定は室温をほぼ 2 3 ~ 2 4 ℃ に制御して行なった。

【 0 0 4 2 】

このメタノール透過性の測定結果を図 3 に示した。ポリビニルアルコールと無機化合物の複合化合物からなる固体電解質膜はアルデヒドと反応させる処理を施さなくてもパーフルオロスルホン酸系電解質膜より少しメタノール透過性が少ないが (試料 N o . 1) 、アルデヒドと反応させる処理を施すことによって大幅にメタノールの透過性が抑制されることがわかった (試料 N o . 2) 。従って、アルデヒドと反応する処理を施したポリビニルアルコールと無機化合物の複合化合物からなる固体電解質膜を使用することによって、直接メタノール型燃料電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

本発明が対象としている固体電解質中に含まれる珪酸化合物、タンゲステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物などの無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物においては、ポリビニルアルコールは無機化合物とミクロレベルで絡み合い、ヒドロキシル基を介して水素結合あるいは脱水縮合によって無機化合物と結びついている。しかし部分的にはポリビニルアルコール中に無機化合物と結合していない領域があり、湿潤状態に置かれた場合にその領域のヒドロキシル基が水と結合し、吸水して膨張するものと考えられる。従って本発明のようにヒドロキシル基を該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換えれば膨潤を防止することができる。

【 0 0 4 4 】

ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える方法としては、図 1 (a) に示すアセタール化反応、同図 (b) に示すエーテル化反応、同図 (c) に示すエステル化反応がある。例えば固体電解質をアルデヒドと反応させると、ポリビニルアルコール部の無機化合物と結合していないヒドロキシル基が優先的にアセ

タール化され、その部分の親水性が著しく低下することによって固体電解質全体の膨潤が抑制される。また、無機化合物と結合していないヒドロキシル基部分の親水性が低下することは、同時にその部分のアルコール吸収性も抑制し、メタノール透過を抑制する。更にこのアセタール化反応は酸触媒の共存下で反応が促進されることからアルデヒドと酸が共存する状態で固体電解質と反応させることが好ましい結果が得られる。

【 0 0 4 5 】

アルデヒドと反応させる処理において、反応が十分に進行するならば反応形態はどのようなものでもよく、アルデヒド及び共存する酸は気体状でも液体状でもよい。反応中に加温することも可能である。また、アルデヒドと反応させる処理においては、アルデヒドをより固体電解質内部まで浸透させた状態で反応させるために、水を吸収して膨潤した状態の固体電解質を反応に供するのが好ましい。酸に浸漬して固体電解質を膨潤させ、触媒である酸を固体電解質内部まで浸透させた状態でアルデヒドとの反応に供するのはさらに望ましい。

【 0 0 4 6 】

複合化合物を含む固体電解質中のポリビニルアルコール部のヒドロキシル基に付加し、吸水性を低下させるものであればアルデヒドの種類はどのようなものでもよく、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレルアルデヒド、メチルブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等が使用可能である。尚、アルデヒドは一つの固体電解質に対して二種類以上反応させることもできる。共存させる酸もアルデヒドの反応を促進するものであればどのようなものでも使用可能であり、塩酸、硫酸、リン酸などが用いられる。

【 0 0 4 7 】

ポリビニルアルコールは完全なものである必要がなく、本質的にポリビニルアルコールとして機能するものであれば使用することができる。例えばヒドロキシル基の一部が他の基で置換されているもの、一部分に他のポリマーが共重合されているものもポリビニルアルコールとして機能することができる。また、反応過程でポリビニルアルコールを経由すれば同様な効果が得られるので、ポリビニル

アルコールの原料となるポリ酢酸ビニル等を出発原料とすることもできる。

【 0 0 4 8 】

本発明におけるポリビニルアルコールの機能が十分発現する範囲であれば、他のポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、メチルセルロース等の糖鎖系ポリマー、ポリ酢酸ビニル系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマーあるいはその他の有機、無機添加物などを混合することもできる。実施例 2 に示したようにジルコン酸化合物とポリビニルアルコールとの複合化合物を主体としたアルカリ型の固体電解質では、ポリアクリル酸のようなカルボキシル基を有する化合物またはその金属塩を添加することで高いイオン伝導度が得られる。

【 0 0 4 9 】

本発明で用いた前駆体水溶液は、ポリビニルアルコールの共存する水溶液中で珪酸、タングステン酸、モリブデン酸、錫酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩を酸により中和するか、又は塩化ジルコニウムあるいはオキシ塩化ジルコニウムをアルカリにより中和することによって作成されるが、珪酸、タングステン酸、モリブデン酸、錫酸のアルカリ金属塩は水に溶解するものであればどのような種類の金属塩でもよく、アルカリ金属イオンの種類、酸素、陽イオンの比率、含水率もどのようなものでもよい。ジルコニウム塩及びオキシジルコニウム塩も水に溶解するものであればどのような種類のものでもよく、酸素、陰イオンの比率、含水率もどのようなものでもよい。尚、本発明における水溶液とは本質的に水が溶媒となっていることを意味しており、水分含有量よりも少量の他の溶媒成分が存在することもある。

【 0 0 5 0 】

本発明では、固体電解質を構成する複合化合物中にリン、ホウ素、アルミニウム、チタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物の少なくとも一種類を含むことができるが、これらの化合物の添加は中和前の原料液にリン酸、ホウ

酸から選択された少なくとも一種類のアルカリ金属塩又はアルミニウム塩、チタン塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、ホウ酸から選択された少なくとも一種類を含ませることによって行われる。リン酸、ホウ酸のアルカリ金属塩は水に溶解するものであればどのような種類のものでもよく、アルカリ金属イオンの種類、酸素、陽イオンの比率、含水率もどのようなものでもよい。アルミニウム塩、チタン塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩も水に溶解するものであればどのような種類のものでもよく、陰イオンの種類、含水率はどのようなものでもよい。又、予めタングステン酸あるいはモリブデン酸とリン酸、珪酸、ホウ酸が化合したタングストリン酸、モリブドリン酸、シリコタングステン酸、シリコモリブデン酸、タングストホウ酸、モリブドホウ酸などヘテロポリ酸あるいはその塩を原料として用いることができる。

【0051】

中和に用いる酸又はアルカリの種類は、珪酸、タングステン酸、モリブデン酸、錫酸のアルカリ金属塩又は塩化ジルコニウムあるいはジルコニウム塩又はオキシジルコニウム塩の中和が行えるものであればどのようなものでもよく、塩酸、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が使用可能である。

【0052】

本発明の固体電解質は 1 0 0 ℃以上の温度で加熱処理することによって無機化合物及びポリビニルアルコールとの結合生成を促進し、強度、耐水性、高温安定性を増大させることができる。加熱処理を行わない場合には、高温水中で強度が低下する等の問題が生じる。加熱処理における雰囲気は空气中、不活性ガス雰囲気中もしくは真空中でもよい。

【0053】

酸型のプロトン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物を酸に浸漬する処理を施すことによって材料中のプロトンサイトを完全にプロトン化し、プロトン濃度を増やすことによってイオン伝導度を高めることができる。浸漬する酸はプロトン化が行えるものならばどのようなものでも使用可能であり、塩酸、硫酸、リン酸等が使用できる。酸浸漬処理はタングステン酸化合物を含む電解質においてより効果的である。尚、アルデヒドと反応させる処理において、触

媒として酸を共存させた場合には、この酸浸漬処理と同様な効果を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

アルカリ型のプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性固体電解質を得る場合には、生成した複合化合物をアルカリ溶液に浸漬する処理を施すことによってより完全にアルカリ型化され、イオン伝導度を高めることができる。アルカリ浸漬処理はアルカリ型化が行えるものであればどのようなものでも使用可能であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムあるいは珪酸、ホウ酸、炭酸のアルカリ金属塩などの溶液が使用できる。特に珪酸、炭酸のアルカリ金属塩を用いた場合には低湿度でのイオン伝導度低下が少ないという利点が見られるとともに、大気中あるいは炭酸ガスの多い環境下で電解質材料を使用しても二酸化炭素による中和が起これにくいため、性能の劣化が少ないという利点がある。アルカリ浸漬処理は電解質に含まれる無機化合物が珪酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物を含む場合に効果的である。尚、酸あるいはアルカリ浸漬処理は必ずしも水溶液である必要はない。

【 0 0 5 5 】

本発明により得られた高イオン伝導性固体電解質は、アルカリ型において高いプロトンあるいは水酸化物イオン伝導性を示すが、アルカリ型にすることによって電極その他のシステム構成材料としてニッケルなど比較的安価な素材を用いることが可能となり、システム全体の低コスト化をはかることができる。

【 0 0 5 6 】

更にアルカリ型にすることによって一次電池、二次電池への応用が可能であり、従来のアルカリ電解液を本発明の電解質材料にすることで漏液の惧れをなくすることができる。このアルカリ型固体電解質を使用することで従来から実用化が困難であった二次電池、例えば二価以上の多価金属を負極に用いたような高エネルギー密度電池の実用化をも可能にする。

【 0 0 5 7 】

本発明により得られた固体電解質は安価な原料を使用しており、簡単な水溶液プロセスを基本としているため、既存のパーフルオロスルホン酸系電解質よりも

大幅に安価である。本発明を適用することにより、電極その他の部材に高価な貴金属を用いる必要がなく、一次、二次電池などの用途に使用することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明にかかる固体電解質はプロトン伝導性あるいは水酸化物イオン伝導性であることにより、従来のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜と同様に燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電解装置、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、電解水製造装置、湿度センサ、水素センサに応用することができる。この固体電解質はアルカリ型でも高いイオン伝導性を示すため、一次電池、二次電池、光スイッチシステム等の電気化学システムあるいは多価金属を用いた新たな電池システムに適用することができる。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質において、ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理を施して得た固体電解質を基本手段としたことにより、低価格なイオン伝導性固体電解質と、該固体電解質を使用した電気化学システムを提供することができる。

【 0 0 6 0 】

特に従来のポリビニルアルコールと無機化合物との複合化合物からなる固体電解質は、湿潤状態におかれた場合に吸水による膨張（膨潤）が大きく、強度も低下してしまうので、湿潤状態におかれる燃料電池、電解装置等への適用が困難であるという問題に対して、本発明にかかる固体電解質は湿潤状態におかれても膨潤が小さい上、強度の低下もなく、燃料電池、電解装置などの湿潤状態で使用される機器にも適用可能である。更に湿度変化に対する寸法変化も少なく該イオン伝導性固体電解質を使用した電気化学システムを提供することが可能となる。また、メタノール透過性が低く、直接メタノール型燃料電池に使用した場合にエネ

ルギー変換効率の低下を抑制できる。本発明のイオン伝導性固体電解質は、燃料電池、スチームポンプ、除湿機、空調機器、エレクトロクロミックデバイス、電解装置、電気分解型水素生成装置、電解過酸化水素製造装置、電解水製造装置、湿度センサ、水素センサ、一次電池、二次電池、光スイッチシステムあるいは多価金属を用いた新たな電池システム等の各種の電気化学システムに応用可能であり、これら電気化学システムの低価格化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基に対する（a）アセタール化反応、（b）エーテル化反応、（c）エステル化反応を示す化学式。

【図 2】

メタノール透過量測定用の装置の概要図。

【図 3】

メタノール透過量の経時変化を示すグラフ。

【符号の説明】

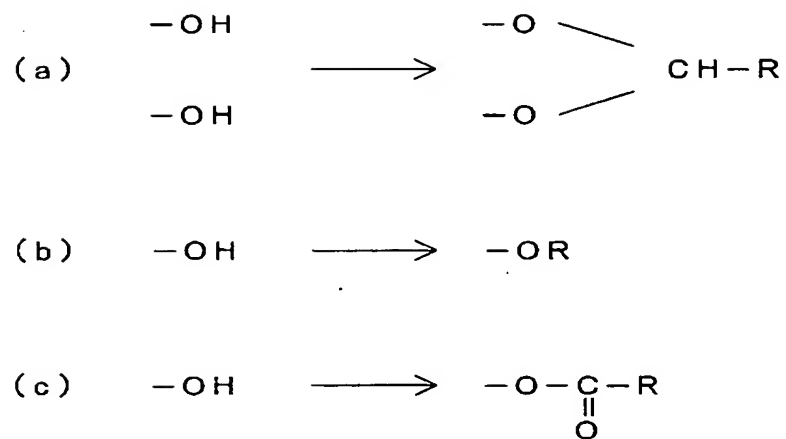
1…試料膜

2…マグネットスターラー

整理番号 P 3 6 0 9

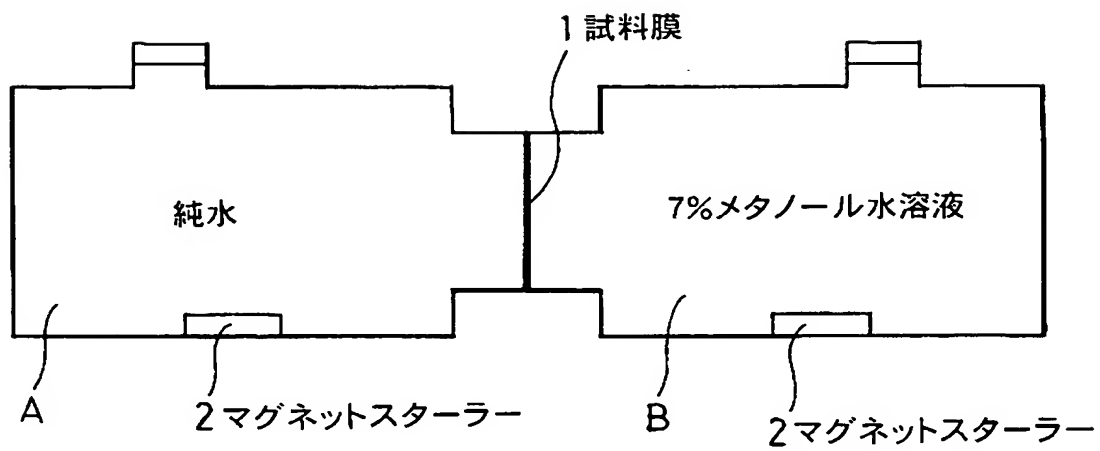
【書類名】 図面

【図 1】

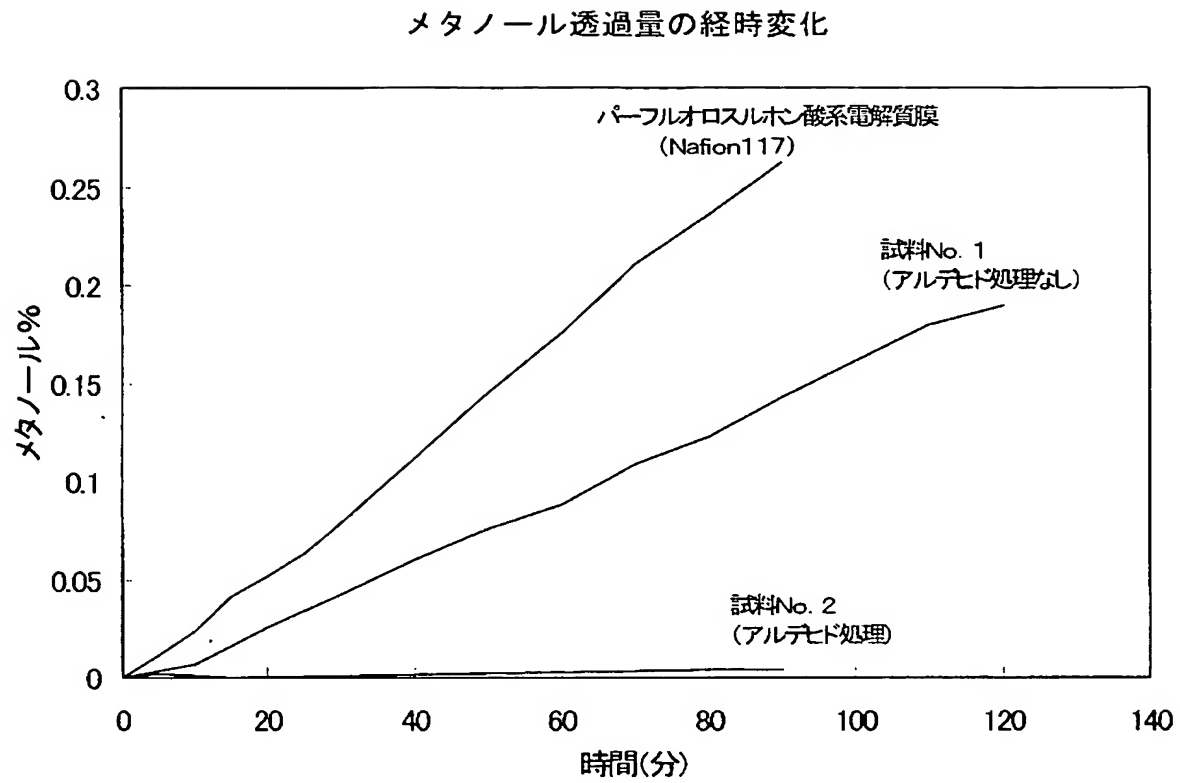


固体電解質に含まれる複合化合物中ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基に対する (a) アセタール化、(b) エーテル化、(c) エステル化反応。

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質が湿潤状態におかれても吸水による膨張（膨潤）が小さい上、強度の低下をも防止して燃料電池、電解装置などの湿潤状態で使用される機器にも適用することができ、湿度変化による寸法変化も小さく、メタノール透過も少ない固体電解質及び該固体電解質を使用した電気化学システムを提供することを目的とする。

【解決手段】 珪酸化合物、タングステン酸化合物、モリブデン酸化合物、錫酸化合物、ジルコン酸化合物から選択した少なくとも一種類の無機化合物とポリビニルアルコール及び水からなる複合化合物を含む固体電解質において、ポリビニルアルコール部のヒドロキシル基の一部あるいは全部を、該ヒドロキシル基よりも吸水性の低い基に置き換える処理を施して得た固体電解質を基本手段とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 4 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 2 2 3 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 1 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

高知県吾川郡春野町弘岡上 6 4 8 番地

氏 名

ニッポン高度紙工業株式会社